

组氨酸功能化石墨烯量子点@氧化镍的制备及其电化学性能研究

王丽, 夏友付, 沈悦, 李涛*
(亳州学院中药学院, 安徽 亳州 236800)

摘要:以柠檬酸和组氨酸为碳源构筑了组氨酸功能化石墨烯量子点@氧化镍(His-GQD@NiO)复合材料。利用X射线衍射仪(XRD)、X射线光电子能谱仪(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)以及恒流充放电仪等对复合材料的结构、形貌和电化学性能进行表征与分析。结果表明,该复合材料表现出优异的电化学性能,在电流密度为1 A/g时,比电容达到542 F/g,并且具有良好的循环稳定性(5 000次循环后电容保持率为94.8%)。良好的电化学性能归因于材料优异的导电性、结构的稳定性以及高效的电解液传输通道。

关键词:超级电容器;石墨烯量子点;组氨酸;氧化镍

中图分类号:O649

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)06-0172-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.031

Preparation of histidine-functionalized graphene quantum dot@NiO and its electrochemical properties

WANG Li, XIA You-fu, SHEN Yue, LI Tao*

(Traditional Chinese Medicine College, Bozhou University, Bozhou 236800, China)

Abstract: A new histidine-functionalized graphene quantum dot@NiO composite (His-GQD@NiO) is constructed with citric acid and histidine as carbon source. Structures, morphology and electrochemical properties of the composite are characterized and measured via XRD, XPS, SEM, TEM and galvanostatic charge-discharge. The influence of the structure of the composite on its electrochemical performance is also investigated. Test results show that His-GQD@NiO composite presents excellent electrochemical properties. Its specific capacitance reaches 542 F·g⁻¹ at a current density of 1 A·g⁻¹. It exhibits a good cycle stability with a capacity retention of 94.8% after 5 000 cycles. Good electrochemical property may be attributed to its excellent conductivity, structural stability and efficient electrolyte transmission channel.

Key words: supercapacitor; graphene quantum dot; histidine; NiO

超级电容器是介于传统电容器与电池之间的一种储能装置,因其具有功率密度高、充放电效率高、循环寿命长、工作温度范围宽和绿色环保等特点,在电子产品、车辆、电力和军事装备等领域应用广泛^[1-5]。在超级电容器的各种电极材料中,金属氧化物电极材料具有更高的比电容和能力密度,相较于其他电极材料更有发展潜力^[6-7]。为不断挖掘金属氧化物的电化学潜能、增加导电性,通过制备金属氧化物复合材料提高其电化学性能。然而复合材料会引起极大的体积效应,引发严重的材料脱落和稳定性降低,造成电子传导受阻、电极容量迅速下降。因此,探寻新的方法构筑电极材料显得尤为重要。石墨烯量子点是石墨烯家族的新成员,在超级电容器

领域得到研究者极大关注。根据前期研究,石墨烯量子点的尺寸仅为几纳米,展现出较强的量子限域效应和边界效应,对提升电极材料的导电性和稳定性非常有效^[8]。

笔者以柠檬酸和组氨酸为原料通过高温热解制备石墨烯量子点,使其与金属Ni²⁺配位形成金属配合物,利用滴加碱液的方式形成沉淀,最后高温煅烧制备组氨酸功能化石墨烯量子点@氧化镍(His-GQD@NiO),并探究了该电极材料的电化学性能。

1 实验过程

1.1 试剂与仪器

无水柠檬酸、DL-组氨酸,分析纯,萨恩化学技

收稿日期:2023-02-06;修回日期:2023-04-01

基金项目:安徽高校自然科学研究重点项目(KJ2015A393);安徽高校优秀拔尖人才培养资助项目(gxyqzD2021138);安徽省高校优秀青年人才支持计划项目(gxyq2019120)

作者简介:王丽(1983-),女,本科,实验员,研究方向为实验管理,2859103838@qq.com;李涛(1982-),男,博士,副教授,主要从事多孔有机聚合物的设计及性能研究,2012020003@bzuu.edu.cn。

术有限公司生产;醋酸镍(II)四水合物、无水乙醇、丙酮、氢氧化钠、盐酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;聚四氟乙烯浓缩分散液(60%)、乙炔黑(99.9%),百灵威化学技术有限公司生产。

D8 X 射线衍射仪;ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪;JEOL 型 S-4800 场发射扫描电子显微镜;JEOL 型 Jem-2100 场发射透射电子显微镜;CHI760E 电化学工作站;DZF-6020 真空干燥箱。

1.2 电极材料的制备

工作电极片的制备方法:将活性材料(His-GQD@NiO)、乙炔黑和聚四氟乙烯乳液按照 8:1:1 的质量比混合均匀,在研钵中研磨后加入一定量的无水乙醇,超声均匀后将形成的悬浊液涂在事先准备好的 1 cm×3 cm 的泡沫镍上,涂覆面积为 1 cm×1 cm,负载活性材料质量大约为 2.7 mg/cm。随后置于 60℃ 真空干燥箱中干燥,然后用压片机在大约 10 MPa 的压力下压片,即得到所需的工作电极。

1.3 测试与表征

XRD 分析:采用 Cu K α ($\lambda=0.15406$ nm) 射线,管电压为 40 kV,扫描速率为 4(°)/min,扫描范围 10~80°/cm。

XPS 分析:激发源为单色化的 Al K α ($h\nu=1486.6$ eV) X 射线,工作电压为 12 kV,电流为 6 mA,全谱扫描范围为 1400~-5 eV。

SEM 形貌分析:活性材料均匀分散在无水乙醇中,吸取少量滴在铜网上,真空干燥后进行喷金,通过 SEM 观察样品的形貌。

TEM 分析:活性材料均匀分散在无水乙醇中,吸取少量滴在铜网上,通过 TEM 在高放大倍率下观察样品微观形貌。

电化学测试包括循环伏安、恒流充放电以及电化学交流阻抗测试,电解液为 3 mol/L KOH 水溶液。电化学性能分别采用三电极测试方法。由参比电极、对电极和工作电极组成,其中 Hg/HgO 为参比电极,铂片(1 cm²)为对电极,制备的活性材料为工作电极。测试内容分别为 10~100 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线(CV 0~0.6 V)和 1~5 A/g 电流密度下的恒流充放电曲线(GCD 0~0.5 V),能量密度及比电容的计算式分别为^[9]:

$$E_{\text{int/D}} = I \int_{t(U_{\text{max}})}^{t(U_{\text{min}})} U(t) dt \quad (1)$$

$$C_{\text{int/D}} = 2E_{\text{int/D}}/U_{\text{max}}^2 \quad (2)$$

式中: $E_{\text{int/D}}$ 为能量密度,Wh/kg; I 为放电电流; U_{min} 为最小电压,V; U_{max} 为最大电压,V; $t(U_{\text{max}})$ 为放电

起始时间,s; $t(U_{\text{min}})$ 为放电终止时间,s; $U(t)$ 为电压关于 t 的函数; t 为放电时间,s; $C_{\text{int/D}}$ 为比电容,F/g。

1.4 功能化石墨烯量子点@NiO(His-GQD@NiO)复合材料的合成

称取 2.5 g 无水柠檬酸、1.8 g DL-组氨酸放入 200 mL 烧杯中,加入少量水溶解,放入恒温干燥箱中于 200℃ 下热解 3 h。首先制备出组氨酸功能化石墨烯量子点,然后称取 2 g 石墨烯量子点放入烧杯中,加入 1 000 mL 去离子水,边搅拌边逐滴加入 1 mol/L 氢氧化钠溶液,调节 pH 至 7 后,逐滴加入 0.5 mol/L 醋酸镍溶液,溶液逐渐形成沉淀,抽滤,80℃ 真空干燥 5 h 后,放入真空马弗炉 400℃ 高温煅烧,进而形成组氨酸功能化石墨烯量子点@氧化镍(His-GQD@NiO)复合材料,如图 1 所示。

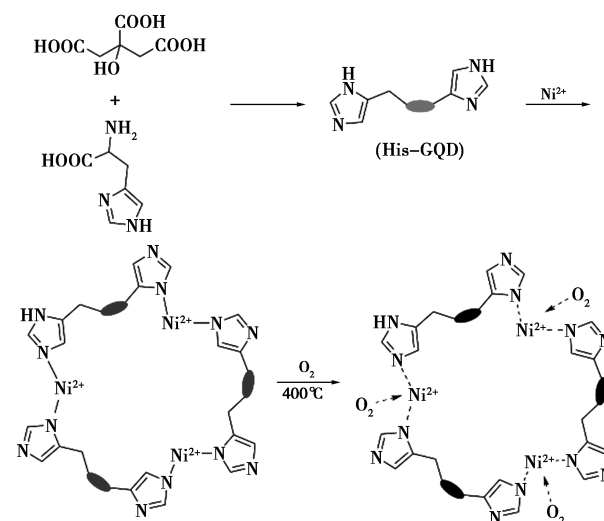


图 1 功能化石墨烯量子点@氧化镍(His-GQD@NiO)复合材料的合成

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

为了验证 His-GQD@NiO 复合材料的形成,通过 XRD 对其进行结构分析,如图 2 所示。

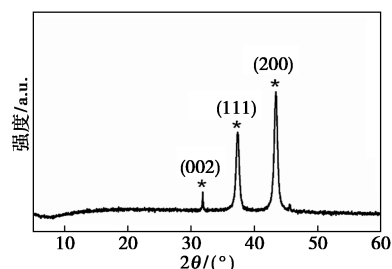


图 2 His-GQD@NiO 的 X 射线衍射图

从图 2 中可以看出,组氨酸功能化石墨烯量子点@氧化镍在 2θ 分别为 36° 、 44° 和 63° 时均出现较强的衍射峰,分别对应于 (111)、(200) 和 (220) 晶面,与文献[10]中的报道相一致,表明合成的复合材料为有序结构且具有良好的结晶性。

2.2 XPS 分析

His-GQD@NiO 的 X 射线光电子能谱图如图 3 所示。

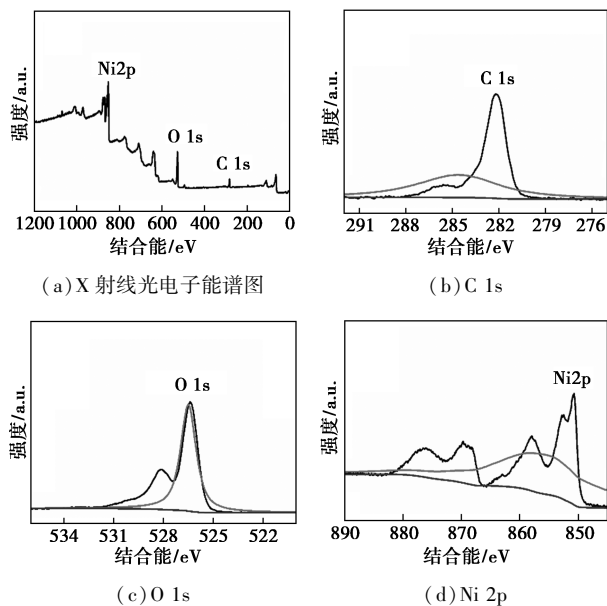
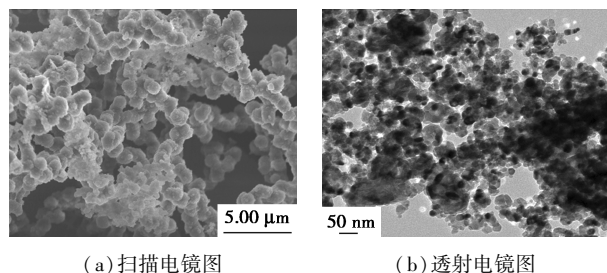


图 3 His-GQD@NiO 的 X 射线光电子能谱图

从图 3 中可以看出,His-GQD@NiO 由 C、O 和 Ni 元素组成,与元素能量分布面扫描分析结果相一致。其中 C 1s 和 O 1s 的结合能分别处于 282 eV 和 533 eV,表明 C 和 O 的存在。Ni 2p 分别在 856 eV 和 870 eV 处显示 2 个主要结合能吸收峰,分别对应于 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2},证实了 His-GQD@NiO 中镍的存在^[11-12]。基于上述结果,进一步间接证实了 His-GQD@NiO 被成功合成。

2.3 形貌分析

为进一步研究 His-GQD@NiO 的形貌,利用扫描电子显微镜和透射电子显微镜对其形貌进行分析,结果如图 4 所示。



(a) 扫描电镜图

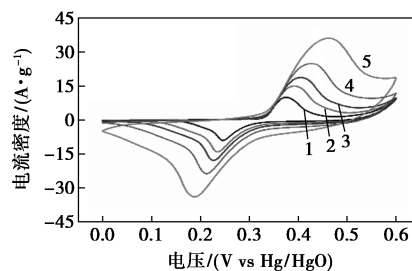
(b) 透射电镜图

图 4 His-GQD@NiO 的扫描电镜图和透射电镜图

从图 4(a) 中可以看出,His-GQD@NiO 展示了均匀球状形貌,其由大量的小球高度互联而成,小球的尺寸大小在 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 之间,球与球相连接显示复合材料形成空洞结构。从图 4(b) 中可以看出,His-GQD@NiO 为有序二维球状结构,球与球的堆积使得该材料呈现出多孔结构。

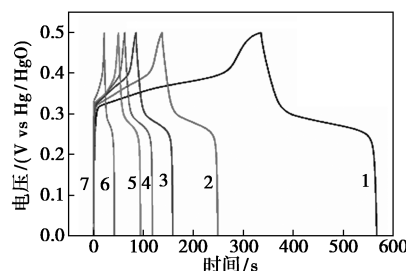
2.4 电化学性能测试

利用三电极系统对 His-GQD@NiO 进行了电化学性能测试,结果如图 5 所示。



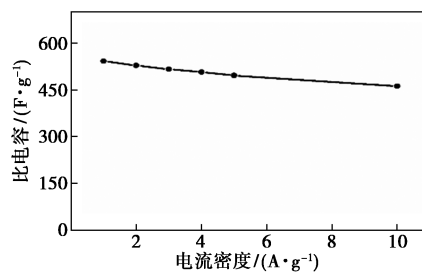
1—10 mV/s;2—20 mV/s;3—30 mV/s;4—50 mV/s;5—100 mV/s

(a) 不同扫速下的循环伏安曲线

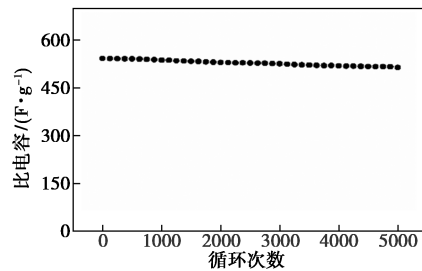


1—1 A/g;2—2 A/g;3—3 A/g;4—4 A/g;5—5 A/g;6—10 A/g

(b) 不同电流密度下的恒流充放电曲线



(c) 不同电流密度下的比电容



(d) 循环稳定性测试

图 5 His-GQD@NiO 在三电极系统中的电化学测试

从图5(a)中可以看出,在10~100 mV/s扫描速率下的循环伏安曲线保持了良好的形状,随着扫描速率的增加,循环伏安曲线的形状几乎无变化,表明His-GQD@NiO具有较好的电化学可逆性和快速的反应动力学^[13]。同时,也可以观察到循环伏安曲线呈现了一对明显的氧化还原峰,说明其电化学性能主要来自于赝电容效应。而从图5(b)中可以看出,恒流充放电曲线也展示了类似扭曲的三角形形状,进一步证实了赝电容行为对电化学性能的影响。从图5(c)中可以看出,His-GQD@NiO在1~10 A/g电流密度下的比电容分别为542、528、516、507、496 F/g和462 F/g。在10 A/g电流密度下,His-GQD@NiO仍然保持了85%的比电容,显示了其优良的电化学性能。同时,从图5(d)中可以看出,在电流密度为1 A/g时,经过5 000次循环,保持了94.8%的比电容,进一步证明His-GQD@NiO具有优异的循环稳定性。该His-GQD@NiO良好的电化学性能归因于导电石墨烯量子点以及形成的空洞结构,易于电荷在空间结构的自由传输,进而提高电化学性能。优异的电化学性能可归因于以下几个方面:组氨酸功能化石墨烯量子点的引入提高了材料的导电性;石墨烯量子点与Ni²⁺的结合形成稳定的配合物,通过煅烧使得石墨烯量子点与NiO成为一个有机整体,提升了结构的稳定性;避免了材料内部颗粒的脱落和阻塞,为电解液的高效传输提供了丰富的通道,提升了电化学性能。

3 结论

以柠檬酸和组氨酸为原料,采用高温热解法制备石墨烯量子点,在此基础上通过煅烧形成组氨酸功能化石墨烯量子点@NiO复合材料。电化学性能测试结果表明,400℃形成的His-GQD@NiO展示了更好的比电容和长循环寿命,即542 F/g的比电容和94.8%的比电容保持率。因此,利用组氨酸功能化石墨烯量子点与金属氧化镍复合材料的构筑策略,为构建先进电极材料发挥了重要作用。

参考文献

- [1] Chen X A, Paul R, Dai L M. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage [J]. *National Science Review*, 2017, 4(3): 453-489.
- [2] Wang K, Wu H P, Meng Y N, et al. Conducting polymer nanowire arrays for high performance supercapacitors [J]. *Small*, 2014, 10(1): 14-31.
- [3] Yu Z N, Tetard L, Zhai L, et al. Supercapacitor electrode materials: Nanostructures from 0 to 3 dimensions [J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 702-730.
- [4] Sharma K, Arora A, Tripathi S K. Review of supercapacitors: Materials and devices [J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 21: 801-825.
- [5] Gonzalez A, Goikolea E, Barrena J A, et al. Review on supercapacitors: Technologies and materials [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58: 1189-1206.
- [6] An C H, Zhang Y, Guo H N, et al. Metal oxide-based supercapacitors: Progress and perspectives [J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1: 4644-4658.
- [7] Veerakumar P, Sangili A, Manavalan S, et al. Research progress on porous carbon supported metal/metal oxide nanomaterials for supercapacitor electrode applications [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(14): 6347-6374.
- [8] 孔丽娟, 周晓燕, 范塞英, 等. 组氨酸功能化石墨烯量子点@纳米硅负极材料的制备及电化学性能研究 [J]. *化学学报*, 2016, 74: 620-628.
- [9] Laheear A, Praygoeki P, Abbas Q, et al. Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors [J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 60: 21-25.
- [10] Shi H, Ma M, Liu P, et al. Preparation of petal-particle cross-linking flowerlike NiO for supercapacitor application [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 876: 114481-114490.
- [11] Li F L, Shao Q, Huang X, et al. Nanoscale trimetallic metal-organic frameworks enable efficient oxygen evolution electrocatalysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 130(7): 1906-1910.
- [12] Jin J, Zheng Y, Huang S, et al. Directly anchoring 2D NiCo metal-organic frameworks on few-layer black phosphorus for advanced lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(2): 783-790.
- [13] Zhao F P, Wang Y Y, Xu X N, et al. Cobalt hexacyanoferrate nanoparticles as a high-rate and ultra-stable supercapacitor electrode material [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(14): 11007-11012. ■